

**JP Patent *Kokai* 2002-110253**

[Claim 1]

A non-aqueous electrolyte secondary cell wherein a positive electrode active material comprises a mixture of a lithium-nickel-cobalt-manganese composite oxide represented by the formula  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (where  $0.5 < x+y < 1.0$  and  $0.1 < y < 0.6$ ) and a lithium-manganese composite oxide represented by the formula  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (where  $0 \leq z \leq 0.2$ ).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-110253  
(P2002-110253A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | キーワード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40             |      | H 0 1 M 10/40 | Z 5 H 0 2 9 |
| 4/02                      |      | 4/02          | C 5 H 0 5 0 |
| 4/58                      |      | 4/58          |             |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-300708 (P2000-300708)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 中西 直哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 佐藤 広一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100100114

弁理士 西岡 伸泰

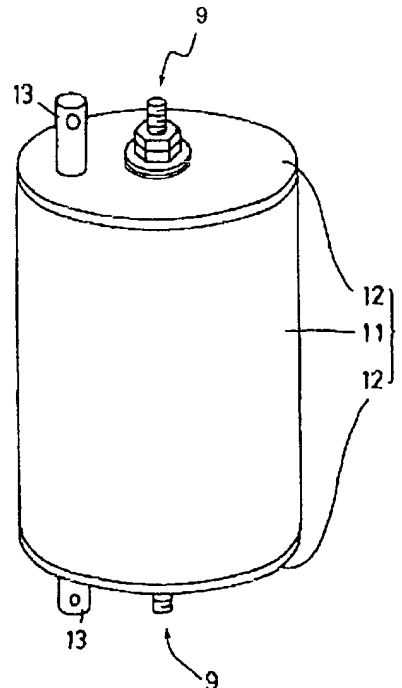
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 出力回生特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池において、組成式  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x + y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) で表わされるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、組成式  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表わされるリチウム・マンガン複合酸化物との混合物を正極活物質に用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x+y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) で表わされるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、組成式  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表わされるリチウム・マンガン複合酸化物を混合してなる正極活物質を用いた非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と前記リチウム・マンガン複合酸化物の混合比は、重量比で20:80~80:20の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物によって形成される粒子の平均直径が1~15 $\mu\text{m}$ の範囲であり、前記リチウム・マンガン複合酸化物によって形成される粒子の平均直径が5~15 $\mu\text{m}$ の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、密閉容器内に発電要素となる巻き取り電極体が収容されて、該巻き取り電極体が発生する電力を外へ取り出すことが可能な非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、高エネルギー密度を有する電池として、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池が注目されている。リチウムイオン二次電池は、図1及び図2に示す如く、筒体(11)の両端部に蓋体(12)(12)を溶接固定してなる筒状の密閉容器(1)の内部に、巻き取り電極体(4)を収容して構成されている。蓋体(12)には、正負一対の電極端子機構(9)(9)が取り付けられており、各電極端子機構(9)と巻き取り電極体(4)とが、集電板(32)及びこれと一体に成形されているリード部(33)を介して互いに接続され、巻き取り電極体(4)が発生する電力を一対の電極端子機構(9)(9)から外部に取り出すことが可能となっている。又、各蓋体(12)には圧力開閉式のガス排出弁(13)が取り付けられている。

【0003】 巻き取り電極体(4)は、図3に示す様に、それぞれ帯状の正極(41)と負極(43)をセパレータ(42)を介して幅方向へずらして重ね合わせ、これらを渦巻き状に巻き取って構成されている。正極(41)は、アルミニウム箔からなる芯体(45)の表面に正極活物質(44)を塗布して構成されており、負極(43)は、銅箔からなる芯体(47)の表面に負極活物質(46)を塗布して構成されている。正極(4)の正極活物質(44)は、セパレータ(42)を介して、負極(43)の負極活物質(46)と対向している。正極活物質はリチウム遷移金属複合酸化物であり、負極活物質は金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵・放出する合金、或いは炭素材料などである。

【0004】 上記電池の充放電反応においては、リチウ

ムイオンが、電解液を介して互いに対向する正極活物質(44)と負極活物質(46)の間を移動する。即ち、放電時には、リチウムイオンが負極活物質(46)から正極活物質(44)側に移動し、正極活物質(44)に挿入される。一方、充電時には、正極活物質(44)からリチウムイオンが離脱して負極活物質(46)側に移動し、負極活物質(46)に挿入される。

【0005】 正極活物質としては、リチウム・コバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウム・ニッケル複合酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム・マンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )などのリチウム遷移金属複合酸化物が用いられる。正極活物質として前記リチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合には、放電電圧が4V級の高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池となる。

【0006】 先に列記したリチウム遷移金属複合酸化物のうち、リチウム・マンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )は、原料価格面及び安定供給面において最も優れているが、工業的にはあまり用いられていない。

【0007】 その理由の一つは、他のリチウム遷移金属複合酸化物であるリチウム・コバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )やリチウム・ニッケル複合酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )と比較して負荷特性が良好でないためであって、充放電電流の大きさを变化させて充放電した場合の電池容量が著しく減少するからである。

【0008】 又、充放電を行なうことなく電池を長期間放置した場合の保存特性の劣化、即ち電池容量の減少や、充放電を繰り返した場合の寿命特性の劣化、即ち電池容量の減少を防止するために、リチウム・マンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )と、リチウム・ニッケル系複合酸化物( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ 、但し  $0 < x \leq 0.5$  であり、Mは、Co、Mn、Al、Fe、Cu、及びSrからなる群より選ばれる1種類以上の金属元素)とを混合して、これを正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池(特許第3024636号)やリチウム・マンガン複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )のMnの一部を、Mn以外の元素で置換する方法が検討されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、電気自動車に用いられる非水電解液二次電池は、大電流による充放電が短時間に繰り返されるといふ過酷な条件で使用されており、このような条件における充放電特性の検討が必要である。

【0010】 ところが、従来のリチウムイオン二次電池の検討及び改良は、前述の通り保存特性、及び寿命特性に関するものが殆どであり、大電流の充放電を短時間に繰り返した場合の充放電特性、即ち出力回生特性に関する検討は十分に行なわれておらず、本発明者等が、従来のリチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、及びそれらの混合物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の出力回生特性を評価したとこ

ろ、満足出来る結果は得られなかった。

【0011】本発明の目的は、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物及びリチウム・マンガン複合酸化物を混合して正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池において、出力回生特性を改善することである。

【0012】

【課題を解決する為の手段】そこで本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の組成と、リチウム・マンガン複合酸化物の組成と、これら2種類の複合酸化物の混合比と、これら2種類の複合酸化物粒子の平均直径とが、リチウムイオン二次電池の出力回生特性に大きな影響を及ぼすことを見出し、本発明の完成に至った。

【0013】本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質として、組成式  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x+y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) で表わされるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、組成式  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表わされるリチウム・マンガン複合酸化物とを混合したものを用いる。

【0014】本発明に係るリチウムイオン二次電池の正極活物質において、上記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物は、 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x+y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) とすることにより、リチウムイオンが挿入且つ離脱し易い構造を形成していると推定される。

【0015】又、 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x+y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) で表わされる上記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表わされるスピネル構造の上記リチウム・マンガン複合酸化物とを混合することにより、大電流の充放電を短時間に繰り返した場合において、各粒子間の接触が安定に維持されて、電荷の移動が容易になると推定される。従って、前記2種類の複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、優れた出力回生特性を示すものと考えられる。

【0016】具体的構成において、前記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と前記リチウム・マンガン複合酸化物の混合比は、重量比で20:80~80:20の範囲である。

【0017】該具体的構成においては、複合酸化物の各粒子間の電荷の移動が容易になるために出力回生特性が優れていると推定される。

【0018】更に具体的構成において、前記リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物によって形成される粒子の平均直径が1~15 $\mu\text{m}$ の範囲であり、前記リチウム・マンガン複合酸化物によって形成される粒

子の平均直径が5~15 $\mu\text{m}$ の範囲である

【0019】該具体的構成においては、複合酸化物の各粒子間の電荷の移動が容易になるために出力回生特性が優れていると推定される。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、出力回生特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することが出来る。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を円筒型リチウムイオン二次電池に実施した形態について、実施例に沿って具体的に説明する。

【0022】本発明に係るリチウムイオン二次電池は、図1乃至図3に示す従来のリチウムイオン二次電池と同じ構造を有しているが、正極活物質としては、組成式  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x+y < 1.0$ ,  $0.1 < y < 0.6$ ) で表わされるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、組成式  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 0.2$ ) で表わされるリチウム・マンガン複合酸化物との混合物を用いていることが特徴である。

【0023】以下に述べる実施例1においては、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の組成を変えた発明電池0~発明電池12を作製した。実施例2においては、マンガン酸リチウムとリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物との混合比を変えた発明電池13~発明電池18を作製した。実施例3においては、マンガン酸リチウムの組成を変えた発明電池19~発明電池21を作製した。実施例4においては、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウムの粒子の平均直径を変えた発明電池22~発明電池29を作製した。そして、各電池の出力回生特性を評価した。

【0024】実施例1(発明電池0~発明電池12)。

正極の作製(正極0~正極12の作製)。

$\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を、次の様にして合成した。まず、NiとCoとMnとが表1の正極0~12の欄に示すモル比になる様に、硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとを混合する。そして、この混合物の水溶液にNaOHを加えて水酸化物の共沈物を得る。更に、この共沈物とLiOHとをモル比で1:1になる様に混合してから、酸素雰囲気において750~900℃で12時間の加熱処理を施した後、該酸化物の粒子の平均直径が8 $\mu\text{m}$ になる様に粉碎処理を行ない、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物を得た。

【0025】又、スピネル構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を、次の様にして合成した。まず、LiとMnのモル比が1:2になる様に、LiOHと硫酸マンガンとを混合する。そして、大気中において800℃で20時間の加

熱処理を施すことにより、スピネル構造を有する  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を得た。更に該酸化物の粒子の平均直径が  $7\mu\text{m}$  になる様に粉碎処理を施した。

【0026】そして表1の正極0～正極12に示す各組成を有するリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とを重量比で1:1となるように混合して、正極活物質とした。該正極活物質の粉末90重量部と人造黒鉛粉末5重量部を、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液と混合してスラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して正極活物質層を形成した後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間の真空乾燥を施して正極を作製した。

#### 【0027】負極の作製

天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合してスラリーを調整し、このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して負極活物質層を形成した後、 $150^\circ\text{C}$ で2時間の真空乾燥を施して、負極を作製した。

#### 【0028】巻き取り電極体の作製

前記正極0～正極12を用いて巻き取り電極体を作製した。作製方法は従来の方と同じであって、図3に示す如く、正極(41)と負極(43)の間にセパレータ(42)を挟んで、両電極を幅方向へずらして重ね合わせ、これらを渦巻き状に巻き取って巻き取り電極体(4)を作製した。巻き軸方向の両端部(48)では、正極(41)の端縁が、セパレータ(42)の端縁よりも外方へ突出すると共に、他方の端

部では、負極(43)の端縁が、セパレータ(42)の端縁よりも外方へ突出することになる。尚、セパレータ(42)はポリプロピレン製の多孔膜である。

#### 【0029】非水電解液の調製

体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に、1モル/リットルの  $\text{LiPF}_6$  を溶かして非水電解液を調製した。

#### 【0030】電池の組み立て

上記巻き取り電極体及び非水電解液を用いて、リチウムイオン二次電池を組み立てた。組み立て方法は従来と同じ方法であって、図1及び図2に示す如く、まず、上記巻き取り電極体の各端面(48)に集電板(32)を溶接により接合した。次に、集電板(32)のリード部(33)を蓋体(12)に取り付けられている電極端子機構(9)と接続した。その後、筒体(11)の内部に巻き取り電極体を収容して、筒体(11)の開口部に蓋体(12)を溶接固定した。最後に、図示省略する注液孔から密閉容器(1)内に上記電解液を注入して、直径40mm、高さ100mmの筒型形状の発明電池0～発明電池12を完成した。

#### 【0031】比較例1(比較例電池1～比較例電池4)

$\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物のNiとCoとMnとが表1の正極13～16の欄に示すモル比になる様にしたこと以外は実施例1と同様にして、比較例電池1～4を作製した。

#### 【0032】

【表1】

|                  | 正極(電池)       | 硫酸ニッケル | 硫酸コバルト | 硫酸マンガン |
|------------------|--------------|--------|--------|--------|
| 実<br>施<br>例<br>1 | 正極0(発明電池0)   | 0.4    | 0.4    | 0.2    |
|                  | 正極1(発明電池1)   | 0.1    | 0.6    | 0.3    |
|                  | 正極2(発明電池2)   | 0.2    | 0.5    | 0.3    |
|                  | 正極3(発明電池3)   | 0.3    | 0.4    | 0.3    |
|                  | 正極4(発明電池4)   | 0.4    | 0.3    | 0.3    |
|                  | 正極5(発明電池5)   | 0.1    | 0.5    | 0.4    |
|                  | 正極6(発明電池6)   | 0.2    | 0.4    | 0.4    |
|                  | 正極7(発明電池7)   | 0.3    | 0.3    | 0.4    |
|                  | 正極8(発明電池8)   | 0.4    | 0.2    | 0.4    |
|                  | 正極9(発明電池9)   | 0.1    | 0.4    | 0.5    |
|                  | 正極10(発明電池10) | 0.2    | 0.3    | 0.5    |
|                  | 正極11(発明電池11) | 0.3    | 0.2    | 0.5    |
| 比<br>較<br>例<br>1 | 正極12(発明電池12) | 0.4    | 0.1    | 0.5    |
|                  | 正極13(比較例電池1) | 0.4    | 0.5    | 0.1    |
|                  | 正極14(比較例電池2) | 0.5    | 0.2    | 0.3    |
|                  | 正極15(比較例電池3) | 0.5    | 0.1    | 0.4    |
|                  | 正極16(比較例電池4) | 0.2    | 0.2    | 0.6    |

【0033】実施例2(発明電池13～発明電池18)。実施例1の正極4に用いた  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  と、スピネル構造のマンガン酸リチウムである  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  との混合比を、表2に示す混合比として正極活物質を作製したこと以外は実施例1と同様にして、発明電池13～発明電池18を作製した。

【0034】比較例2(比較例電池5及び比較例電池6)。

表2に示す混合比の正極活物質を用いたこと以外は実施例2と同様にして、比較例電池5及び比較例電池6を作製した。

#### 【0035】

【表2】

| 電池      | 混合比<br>$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ |
|---------|--|
| 発明電池 13 | 1/9  |
| 発明電池 14 | 2/8  |
| 発明電池 15 | 3/7  |
| 発明電池 16 | 7/3  |
| 発明電池 17 | 8/2  |
| 発明電池 18 | 9/1  |
| 比較例電池 5 | 0/10   |
| 比較例電池 6 | 10/0   |

外は実施例 3 と同様にして、比較例電池 7 を作製した。

【0038】

【表 3】

| 電池      | Z<br>$\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ |
|---------|---|
| 発明電池 19 | 0.05  |
| 発明電池 20 | 0.1   |
| 発明電池 21 | 0.2   |
| 比較例電池 7 | 0.21  |

【0036】実施例 3 (発明電池 19～発明電池 21)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  と、 $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を混合して正極活物質を作製する。ここで z を表 3 に示す組成としたこと以外は実施例 1 と同様にして、発明電池 19～発明電池 21 を作製した。

【0037】比較例 3 (比較例電池 7)。

$\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  を表 3 に示す組成としたこと以

【0039】実施例 4 (発明電池 22～発明電池 29)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の粒子の平均直径を表 4 に示す組み合わせとしたこと以外は実施例 1 と同様にして、発明電池 22～発明電池 29 を作製した。

【0040】

【表 4】

| 電池      | $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$<br>平均直径 ( $\mu\text{m}$ ) | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$<br>平均直径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|---|---|
| 発明電池 22 | 1   | 7   |
| 発明電池 23 | 15  | 7   |
| 発明電池 24 | 8   | 5   |
| 発明電池 25 | 8   | 15  |
| 発明電池 26 | 0.5   | 7   |
| 発明電池 27 | 20  | 7   |
| 発明電池 28 | 8   | 4   |
| 発明電池 29 | 8   | 17  |

【0041】比較例 5 (比較例電池 8 及び比較例電池 9)。比較例 5 では、実施例 1 において正極活物質に用いられたスピネル構造を有するマンガン酸リチウムのマンガン原子の一部をアルミニウム原子に置換してなる  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  を正極活物質に用いて、比較例電池 8 及び比較例電池 9 を作製した。両電池の製造においては、まず、Li と Mn と Al のモル比が 1 : 1.95 : 0.05 になる様に、 $\text{LiOH}$  と硫酸マンガンと硝酸アルミニウムとを混合する。そして、大気中において 800℃ で 20 時間の加熱処理を施すことにより、スピ

ネル構造を有する  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  を得た。更に該酸化物の粒子の平均直径が 15  $\mu\text{m}$  になる様に粉碎処理を施した。そして、表 5 に示す各組成及び平均粒子径を有するリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  とを重量比で 1 : 1 となる様に混合して正極活物質とした。そして実施例 1 と同様にして、比較例電池 8 及び比較例電池 9 を組み立てた。

【0042】

【表 5】

| 電池      | $\text{LiNiCoMnO}_2$<br>組成及び平均直径 ( $\mu\text{m}$ )                | $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$<br>平均直径 ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------|---|--|
| 比較例電池 8 | $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$<br>10 | 15   |
| 比較例電池 9 | $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$<br>8  | 15   |

【0043】試験 (出力回生特性の評価)。上記の如く作製した各電池について、放電深度 (DOD) 50% における出力回生特性を測定した。測定においては、まず 1.3A で 4.2V まで充電を行ない、次に 2.15A で 3.0V まで放電を行なって電池容量を求め、その後、1.3A で 4.2V まで充電を行なった後、

2.15A で DOD 50% まで放電を行なう。そして、大電流の充放電を短時間に繰り返した場合を模擬した下記の充放電サイクルにより、IV (電流-電圧) を測定した。

【0044】充放電サイクル：6.5A 充電 (10 秒) - 休止 5 分 - 6.5A 放電 (10 秒) - 休止 5 分 - 2.6A 充

電(10秒)－休止5分－26A放電(10秒)－休止5分  
－52A充電(10秒)－休止5分－52A放電(10秒)

【0045】次に、それぞれ充電及び放電を10秒間行  
なった後の電池電圧と電流値の関係から、下記数1が成  
立する。Vは10秒時電池電圧、Rは傾き(抵抗)、Iは  
充放電電流を表わしている。

【0046】

【数1】

$$V = V_0 + R \times I$$

【0047】そして、下記数2及び数3により算出され  
る出力密度及び回生密度により、前記充放電サイクル後  
の各電池の充放電特性を評価した。

【0048】

【数2】

$$\text{出力密度} = (3 \times ((3 - V_0) / R)) / \text{電池重量}$$

【0049】

【数3】

$$\text{回生密度} = (4.2 \times ((4.2 - V_0) / R)) / \text{電池重量}$$

【0050】結果、

上記試験による各電池の出力密度及び回生密度を表6～  
表12に示す。

【0051】

【表6】

| 電池     | LiNiCoMnO <sub>2</sub> |      |      | 出力密度<br>(W/kg) | 回生密度<br>(W/kg) |
|--------|------------------------|------|------|----------------|----------------|
|        | Ni 比                   | Co 比 | Mn 比 |                |                |
| 比較例電池1 | 0.4                    | 0.5  | 0.1  | 1824           | 1860           |
| 発明電池0  | 0.4                    | 0.4  | 0.2  | 1947           | 1945           |
| 発明電池1  | 0.1                    | 0.6  | 0.3  | 1943           | 1946           |
| 発明電池2  | 0.2                    | 0.5  | 0.3  | 1951           | 1950           |
| 発明電池3  | 0.3                    | 0.4  | 0.3  | 1949           | 1947           |
| 発明電池4  | 0.4                    | 0.3  | 0.3  | 1964           | 1954           |
| 比較例電池2 | 0.5                    | 0.2  | 0.3  | 1843           | 1875           |

【0052】

【表7】

| 電池     | LiNiCoMnO <sub>2</sub> |      |      | 出力密度<br>(W/kg) | 回生密度<br>(W/kg) |
|--------|------------------------|------|------|----------------|----------------|
|        | Ni 比                   | Co 比 | Mn 比 |                |                |
| 発明電池5  | 0.1                    | 0.6  | 0.4  | 1961           | 1935           |
| 発明電池6  | 0.2                    | 0.4  | 0.4  | 1958           | 1940           |
| 発明電池7  | 0.3                    | 0.3  | 0.4  | 1953           | 1937           |
| 発明電池8  | 0.4                    | 0.2  | 0.4  | 1958           | 1941           |
| 比較例電池3 | 0.5                    | 0.1  | 0.4  | 1894           | 1888           |

【0053】

【表8】

| 電池     | LiNiCoMnO <sub>2</sub> |      |      | 出力密度<br>(W/kg) | 回生密度<br>(W/kg) |
|--------|------------------------|------|------|----------------|----------------|
|        | Ni 比                   | Co 比 | Mn 比 |                |                |
| 発明電池9  | 0.1                    | 0.4  | 0.5  | 1974           | 1934           |
| 発明電池10 | 0.2                    | 0.3  | 0.5  | 1941           | 1931           |
| 発明電池11 | 0.3                    | 0.2  | 0.5  | 1960           | 1929           |
| 発明電池12 | 0.4                    | 0.1  | 0.5  | 1959           | 1934           |
| 比較例電池4 | 0.2                    | 0.2  | 0.6  | 1703           | 1640           |

【0054】

【表9】

| 電池      | 混合比  | 出力密度   | 回生密度   |
|---------|--|--------|--------|
|         | LiNiCoMnO <sub>2</sub> /LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | (W/kg) | (W/kg) |
| 比較例電池 5 | 0/10   | 1804   | 1850   |
| 発明電池 13 | 1/9  | 1913   | 1911   |
| 発明電池 14 | 2/8  | 1965   | 1949   |
| 発明電池 15 | 3/7  | 1970   | 1950   |
| 発明電池 4  | 1/1  | 1964   | 1954   |
| 発明電池 16 | 7/3  | 1955   | 1960   |
| 発明電池 17 | 8/2  | 1940   | 1957   |
| 発明電池 18 | 9/1  | 1911   | 1909   |
| 比較例電池 6 | 10/0   | 1859   | 1899   |

【0055】

【表10】



| 電池      | Z<br>$\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | 混合比 | 出力密度<br>(W/kg) | 回生密度<br>(W/kg) |
|---------|---|-----|----------------|----------------|
| 発明電池 4  | 0   | 1/1 | 1964           | 1954           |
| 発明電池 19 | 0.05  | 1/1 | 1960           | 1952           |
| 発明電池 20 | 0.1   | 1/1 | 1955           | 1956           |
| 発明電池 21 | 0.2   | 1/1 | 1958           | 1945           |
| 比較例電池 7 | 0.21  | 1/1 | 1810           | 1811           |

【0056】

【表11】

| 電池      | $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$<br>平均直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$<br>平均直径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 出力密度<br>(W/kg) | 回生密度<br>(W/kg) |
|---------|--|--|----------------|----------------|
| 発明電池 26 | 0.5  | 7  | 1919           | 1903           |
| 発明電池 22 | 1  | 7  | 1956           | 1951           |
| 発明電池 4  | 8  | 7  | 1964           | 1954           |
| 発明電池 23 | 15   | 7  | 1961           | 1955           |
| 発明電池 27 | 20   | 7  | 1902           | 1916           |
| 発明電池 28 | 8  | 4  | 1918           | 1910           |
| 発明電池 24 | 8  | 5  | 1945           | 1951           |
| 発明電池 4  | 8  | 7  | 1964           | 1954           |
| 発明電池 25 | 8  | 15   | 1960           | 1945           |
| 発明電池 29 | 8  | 17   | 1913           | 1916           |

【0057】

【表12】

| 電池          | $\text{LiNiCoMnO}_2$<br>組成及び平均直径  | $\text{LiMnO}_4$<br>組成及び平均直径                                       | 出力<br>密度<br>(W/kg) | 回生<br>密度<br>(W/kg) |
|-------------|---|--|--------------------|--------------------|
| 比較例<br>電池 8 | $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$<br>10 $\mu\text{m}$ | $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$<br>15 $\mu\text{m}$ | 1812               | 1804               |
| 比較例<br>電池 9 | $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$<br>8 $\mu\text{m}$  | $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$<br>15 $\mu\text{m}$ | 1856               | 1854               |
| 発明電<br>池 25 | $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$<br>8 $\mu\text{m}$  | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$<br>15 $\mu\text{m}$                      | 1960               | 1945               |

【0058】結果1(リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の組成の検討)

上記表6～表8に示す結果から明らかな様に、組成式  $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  の  $x$  及び  $y$  が  $0.5 < x+y < 1.0$ 、 $0.1 < y < 0.6$  の範囲の本発明電池が、良好な出力回生特性を示している。一方、前記範囲外の比較例電池1～比較例電池4は出力回生特性が劣っている。この理由は、前記範囲外の複合酸化物の結晶構造が不安定なために、短時間の充放電反応において電極表面と電解液の界面で、リチウムイオンが該複合酸化物に挿入及び離脱し難くなるためと推定される。

【0059】結果2(マンガン酸リチウムとリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物の混合比の検討)

表9に示す結果から明らかな様に、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とマンガン酸リチウムとの混合比が  $20/80 \sim 80/20$  の範囲の本発明電池が、良好な出力回生特性を示している。一方、前記範

囲外の電池は出力回生特性が劣っている。この理由は、前記範囲内において、前記混合物の粒子間に導電パスが良好に形成されているためと考えられる。

【0060】結果3(スピネル構造のマンガン酸リチウムの組成の検討)

表10に示す結果から明らかな様に、組成式  $\text{Li}_{(1+z)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  の  $z$  が  $0 \leq z \leq 0.2$  の範囲の本発明電池が、良好な出力回生特性を示している。一方、前記範囲外の比較例電池7は出力回生特性が劣っている。この理由は、前記範囲外の複合酸化物の結晶構造が不安定なために、短時間の充放電反応において電極表面と電解液の界面で、リチウムイオンが該複合酸化物に挿入及び離脱し難くなるためと推定される。

【0061】結果4(リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物及びスピネル構造のマンガン酸リチウムの粒子の平均直径の検討)

表11に示す結果から明らかな様に、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  で表わされるリチウム・ニッケル

・コバルト・マンガン複合酸化物の粒子の平均直径が1～15 $\mu\text{m}$ であり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表わされるマンガン酸リチウムの粒子の平均直径が5～15 $\mu\text{m}$ の範囲の本発明電池が良好な出力回生特性を示している。一方、前記範囲外の電池は出力回生特性が劣っている。この理由は、前記範囲内において、粒子間に導電パスが良好に形成されているためと考えられる。

【0062】結果5(スピネル構造のマンガン酸リチウムのマンガン元素の一部をアルミニウム元素に置換することの検討)。

表12に示す結果から明らかな様に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表わされるスピネル構造のマンガン酸リチウムのマンガン元素の一部をアルミニウム元素に置換した $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ を、正極活物質に用いた比較例電池8及び比較例電池9は発明電池25よりも出力回生特性が劣っている。これは、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ の結晶構造が不安定なために、短時間の充放電反応において電極表面と電解液の界面で、リチウムイオンが該複合酸化物に挿入及び離脱し難くなるためと推定される。

【0063】尚、本発明の各部構成は上記実施の形態に

限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。例えば、電極端子機構と巻き取り電極体とを接続する構造としては、図2に示す構造に限定されことなく周知の種々の構造を採用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の電池の外観を示す斜視図である。

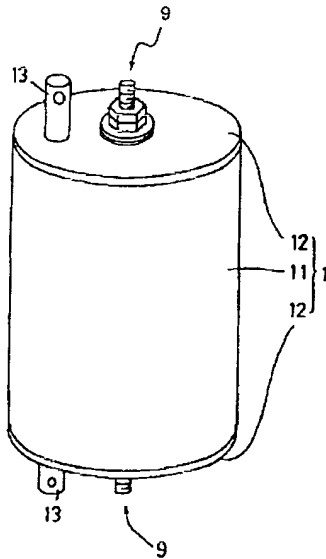
【図2】従来の電池の集電構造を示す部分断面図である。

【図3】従来の電池の巻き取り電極体の構造を示す一部展開斜視図である。

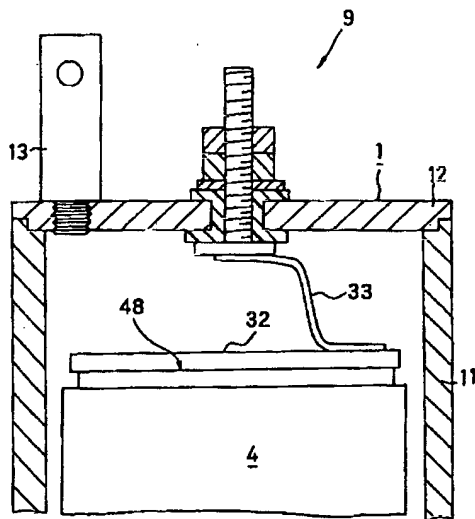
【符号の説明】

- (1) 密閉容器
- (11) 筒体
- (32) 集電板
- (4) 巻き取り電極体
- (41) 正極
- (43) 負極
- (44) 正極活物質
- (46) 負極活物質

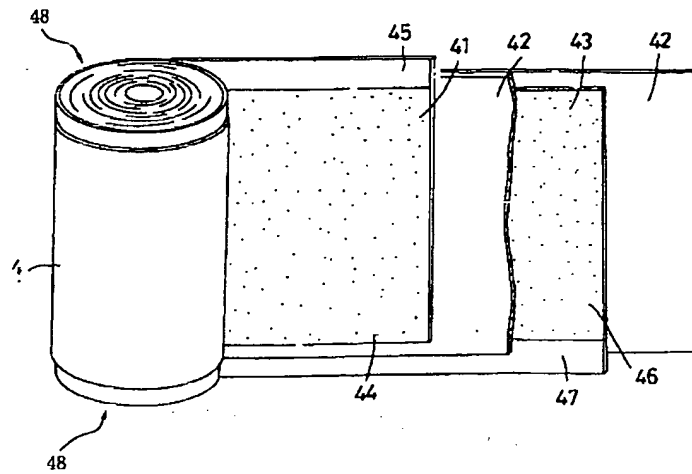
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 米津 育郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK19 AL07 AM03  
AM05 AM07 HJ02 HJ05  
5H050 AA02 BA17 CA08 CA09 CA29  
CB08 DA02 HA02 HA05

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**